

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-070098

(43)Date of publication of application : 05.06.1979

(51)Int.CI.

G01N 31/08  
// G01N 21/54

(21)Application number : 52-138225

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 15.11.1977

(72)Inventor : ARIMOTO HIROZO

## (54) DETECTOR FOR LIQUID CHROMATOGRAPH

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To detect S, P compounds in particular selectively with high sensitivity by disposing the elution component dripping mechanism, heating mechanism and flame photometry detector of the liquid chromatograph on the circumference of a rotating specific dropping matter holding structure.

**CONSTITUTION:** A rotary disc 3 at least the outside edge part whereof is made of quartz turns about an axis 4. The elution components are dropped from the dropping tube 2 of a liquid chromatograph column 1 onto the top surface of the spacing wall part 6 of the vertical communication hole 5 of the disc 3. The dropped matter is heated to 50 to 200° C by the heater 8 of a heating furnace 7 sandwiching the circumferential edge part of the disc 3, whereby organic solvents are selectively evaporated. The compounds to be analyzed arrive at a flame photometry detector 9, where they are heated by an oxyhydrogen flame part 11 by the H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> from an inlet tube 17 within the dark box 15 having an air hole 16. The band spectra produced as the elution components are decomposed and excited by heat are recorded in a recorder 20 by way of a band pass filter 12, photoelectric multiplier 14, preamplifier 18 and electrometer 19.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪公開特許公報(A)

昭54-70098

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 01 N 31/08 //  
G 01 N 21/54

識別記号 ⑬日本分類  
115 113 F 2  
111 F 1

府内整理番号  
6514-2G  
7458-2G

⑭公開 昭和54年(1979)6月5日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑮液体クロマトグラフ用検出装置

地 株式会社島津製作所三条工  
場内

⑯特 願 昭52-138225  
⑰出 願 昭52(1977)11月15日  
⑱發明者 有元博三  
京都市中京区西ノ京桑原町1番

⑲出願人 株式会社島津製作所  
京都市中京区河原町通二条下ル  
一ノ船入町378番地  
⑳代理人 弁理士 北村学

## 明細書

## 1. 発明の名称

液体クロマトグラフ用検出装置

## 2. 特許請求の範囲

- カラムから溶出した成分を滴下する機構と、滴下物を50℃ないし200℃に加熱する機構と、滴下物をフレームホトメーター検出器の炎光中に挿入し、その特定波長の光の強度を測定する機構とを備え、これらの機構をその順序において耐薬品性、耐熱性材料からなる一つの滴下物保持構体に開けせしめるようにし、この保持構体をこれら各構成に対し相対的に順次移動せしめるよう構成してなる液体クロマトグラフ用検出装置。
- 滴下物保持構体が石英製円板である特許請求範囲第1項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。
- 石英製円板の周縁部分に多数の上下通過孔を穿設してなる特許請求の範囲第2項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

4. フレームホトメーター検出器の炎光特定波長を394㎚, 526㎚とし、その波長において最大透過率を示すフィルターを挿入してなる特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

5. 滴下物保持構体がステンレススチール材質または白金材質の細線である特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は液体クロマトグラフ用の特定化合物の高感度高選択性検出装置、とくにイオウ、リシンの各化合物の高感度、高選択性検出装置に関するものである。

液体クロマトグラフにおいて充てん剤を充てんしたカラムから溶出する被分析化合物は、メタノール、テトラハイドロフラン、ヘキサンなどの有機溶剤を含んでおり、これが検出器に応答を示すためノイズが多く検出値を不正確ならしめ、またフレーム形検出器の消炎現象をおこしたりする問題がある。

この発明はこの欠点をなくし、特定化合物、とくにイオウ、リン化合物に選択的に高感度の検出装置を提供しようとするもので、カラムから溶出した成分を滴下する機構と、滴下物を50℃ないし200℃に加熱する機構と、滴下物をフレームホトメトリー検出器の炎光中に挿入し、その特定波長の光の強度を測定する機構とを備え、これらの機構をその順序において耐薬品性、耐熱性材料からなる一つの滴下物保持構体に關係せしめるようにし、この保持構体をこれら各機構に対し相対的に順次移動せしめるよう構成してなる液体クロマトグラフ用検出装置にかかる。

つぎに実施例について説明する。

第1図はこの発明の装置の要旨説明用平面図、第2図は第1図のI—I線における縦断面図、第3図は第1図II—II線における縦断面図を示す。図において(1)は液体クロマトグラフのカラムで、(2)はその下部に開口する滴下管を示す。(3)は小さくともその外縁部が石英製である回転円板であって、軸(4)を中心に回動するようにされている。輪

(4)には、しかるべき回転駆動機構が附設せられる(図示しない)。この回転円板(3)の外縁部附近には多数の上下通孔(5)が穿設せられており、カラム滴下管(2)からの滴下はこの通孔の間隔壁部(6)の上面に対して行なわれるよう規定される。つぎに(7)は加熱炉であってヒータ(8)を内部に収容し、前記回転円板周縁部を挟む形で取付けられ、その部分を50℃ないし200℃に可調速で加熱する性能をこれに与えておく。加熱炉は、円板周縁部上に滴下された溶出物を加熱し、それに包含される有機溶剤を選択的に蒸発させ被分析化合物は蒸発させない限界的温度設定が必要であり、50℃ないし200℃の間で温度可調整とし、限界温度設定を可能ならしめる。有機溶剤がたとえばヘキサンの場合は69℃の沸点附近に限界温度を設定する。(9)はフレームホトメトリー検出器を示す。フレームホトメトリー検出器(9)は酸水素炎中で溶出成分を分解して原子または原子団とし、これらが熱によって励起されたときに発する赤外スペクトルまたは電子スペクトルを光電管等によって測定すること

によって被分析元素の選択的な検出を行なうもので、バーナー仰、酸水素炎部仰、帯域通過フィルター(10)、光電子倍増管等ならびに暗箱(11)からなる。暗箱(11)には空気孔(12)、(13)が開けられ、またバーナー仰には水素、ならびにキャリヤーガスとしての窒素の導入管(14)が接続される。フィルター(10)はイオウ化合物の選択的検出にあたっては波長394nmにおいて最大透過率を示す特性波長フィルター、リン化合物にあっては波長526nmにおいて最大透過率を示す特性波長フィルターを使用する。なお図中(15)はブリアンプ、(16)はエレクトロメータ、(17)は記録計を示す。

回転円板(3)は石英材質とされるが、その意味は、被分析質、有機溶剤等の薬品に耐薬品性であり、加熱に耐え、かつ水素炎中で特定波長の励起光を示さない材質であり、かつ熱容量が小さく、加熱炉による温度制御に迅速な反応を示す性質を有しているのであり、その性質が類似であれば石英材質以外のものでも利用できる。

カラム滴下管(2)が回転円板(3)に係合する位置と、

加熱炉(7)が回転円板(3)に係合する位置と、フレームホトメトリー検出器(9)が回転円板(3)に係合する位置とはその順序にしたがって、順次若干の隔たりを置いて配列されており、回転円板(3)が図中矢印で示す方向に回転するときは滴下、加熱、検出の各操作が順次回転円板(3)に係合して行なわれる。フレームホトメトリー検出器(9)の酸水素炎部は、第2図で示すように通孔部(5)と円板の外側とを通り、通孔間隔壁部(6)上部に付着している溶出滴下管を炎中に挿入し、その含有成分を分解しその原子を励起して電子スペクトルを発生せしめる。この励起を前記のようにフィルターを適し強度を測定配慮するのである。

カラム(1)の滴下管(2)からの溶出物の滴下はつぎつぎと通孔間隔壁部(6)位置ごとに間けつ的に行ない、連續的な分析が可能である。フレームホトメトリー検出器(9)の位置と、滴下管(2)の位置との間にこの石英円板の溶剤などによる清浄化装置を設けるときはさらにエンドレスな連続分析が可能となる。この装置において通孔(5)と、隔壁部(6)との交

互配置の網様を、多孔網状、またはメッシュ状の網様のものとしても実施可能である。また通孔(5)を波状断面とし、傾斜断面をも構成として利用することができるようにしてよい。

以上説明した実施例においては回転円板を利用したが、この回転円板は、順次移送される白金線や、ステンレススティール線またはリボンとしても実施可能なことは容易に推定されるところであろう。

この発明の装置においては、液体クロマトグラフカラムからの溶出成分のフレームホトメトリー検出器への導入にあたって含有有機溶剤を加熱装置によって選択的に気化除去するので、有機溶剤によるフレームフォトメトリー検出器の消炎現象をなくし、またその炎中の熱分解による光の干渉現象をもなくし、イオウ、リンの選択的感度にノイズを与えることなく、正確な検出を行なうことができ、さらにまた液体クロマトグラフ溶出成分の検出を連続的に自動的に行なうことができる装置を提供することができたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

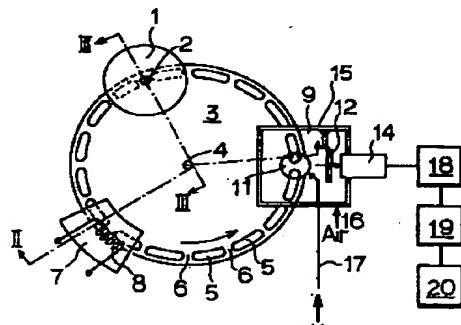
第1図はこの発明の実施例装置の要旨説明用平面図、第2図は第1図のI—I線における縦断面図、第3図は第1図II—II線における縦断面図である。

- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 1 …… 液体クロマトグラフカラム    | 3 …… 石英製回転円板         |
| 2 …… 滴下管             | 5 …… 通孔              |
| 6 …… 通孔間隔            | 6 …… 通孔間隔            |
| 7 …… 加熱装置            | 7 …… 加熱装置            |
| 9 …… フレームホトメトリー検出装置  | 11 …… 酸水素炎           |
| 10 …… パーナ            | 12 …… フィルタ           |
| 14 …… エア             | 14 …… 光電子倍増管         |
| 15 …… 電子ビーム          | 15 …… 障壁             |
| 16 …… H <sub>2</sub> | 16 …… N <sub>2</sub> |
| 17 ……                | 17 ……                |
| 18 ……                | 19 ……                |
| 20 …… 記録計            | 20 …… 記録計            |

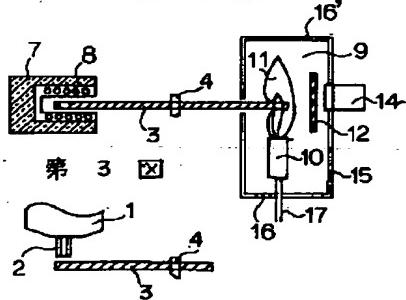
代理人弁理士北村

株式会社  
学習研究社

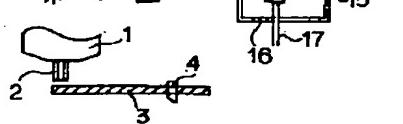
第1図



第2図



第3図



## 手続補正書(審)

昭和56年8月2日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 昭和52年特許願第138225号(特開昭  
 54-70098号、昭和54年6月5日  
 発行公開特許公報54-701号掲載)につ  
 いては特許法第17条の2の規定による補正があつ  
 たので下記のとおり掲載する。

Int.CP.	識別 記号	序内整理番号
G01N 21/72 31/08	144	1458 26 6514 26

特許庁長官

殿

## 1. 事件の表示

昭和52年特許願第138225号

## 2. 発明の名称 液体クロマトグラフ用検出装置

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都市中京区河原町通二条下ル一ノ船入町378番地

氏名(名称)(199)株式会社島津製作所

代表者 取締役社長 横地節男

## 4. 代理人

住所 〒615 京都市右京区西大路通五条下ル 東中水町6番地ニタカ第一ビル8階 二九號室

氏名(5884)弁理士・北村学印學士

電話京都(075)313-0680

## 5. 補正命令の日付 自発補正

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明、図面の簡単な説明欄および図面

## 8. 補正の内容

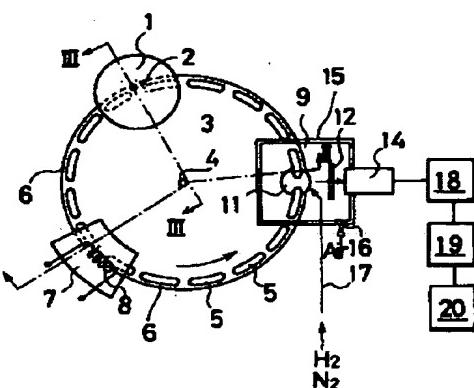
- (1) 明細書の第4頁第4行目「周縁部」の4字を削除し、その後に「外側周縁部」の5字を挿入する。
- (2) 同様に第5頁第17行目「前」の後、「前」の1字を挿入する。
- (3) 同様に第6頁第9行目「周縁部」の4字を削除し、その後に「の外側周縁部」の6字を挿入する。
- (4) 同様に第6頁第18行目「橋下」の後、「物」の1字を挿入する。
- (5) 同様に第8頁第15行目「周縁部」の3字を削除し、その後に「の外側周縁部」の6字を挿入する。
- (6) 同様に第8頁第16行目「他意」と同けつ約の9字を削除する。
- (7) 同様に第8頁第8行目「周縁部」の3字を削除し、その後に「の外側周縁部」の6字を挿入する。
- (8) 図面を別紙のとおり修正する。

## 9. 総合観察

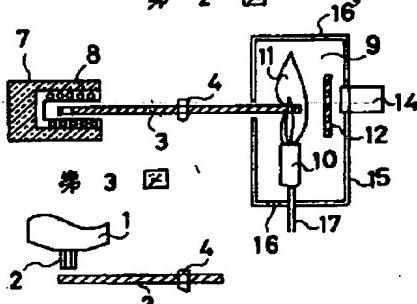
補正箇所

1通

第1図



第2図



第3図

